



PATENT
1823-0113P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Hifumi NAGAI et al. Conf.: 3883
Appl. No.: 09/931,406 Group: Unknown
Filed: August 17, 2001 Examiner: UNKNOWN
For: COPPER-ALLOY FOIL TO BE USED FOR
LAMINATE SHEET

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

OCT 10 2001

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u> |
|----------------|------------------------|-----------------|
| JAPAN | 2000-247246 | August 17, 2000 |

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By Marc S. Weiner (Reg. No. 40,069)
Marc S. Weiner, #32,181

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

MSW/sh
1823-0113P

Attachment



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Hifumi NAGAI et al.
9/931,406
Filed 8/17/01

Birch, Stewart, Kolisch
+ Birch, LLP
(703-205-8000)
1823 113 P

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 8月17日

出願番号
Application Number:

特願2000-247246

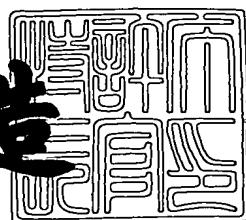
出願人
Applicant(s):

日鉄金属株式会社

2001年 9月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3083959

【書類名】 特許願

【整理番号】 H12-0604

【提出日】 平成12年 8月17日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C22C 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立白銀町一丁目1番2号
日鉱金属株式会社 技術開発センター内

【氏名】 永井 燐文

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立白銀町一丁目1番2号
日鉱金属株式会社 技術開発センター内

【氏名】 三宅 淳司

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立白銀町一丁目1番2号
日鉱金属株式会社 技術開発センター内

【氏名】 富岡 靖夫

【特許出願人】

【識別番号】 397027134

【氏名又は名称】 日鉱金属株式会社

【代表者】 賀川 鐵一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】積層板用銅合金箔

【特許請求の範囲】

【請求項1】 添加元素の成分を重量割合にて、Crが0.01～2.0%、およびZrが0.01～1.0%の各成分の内一種以上を含み、残部を銅及び不可避不純物とし、極表層の酸化層、防錆皮膜の厚さがいずれも表面から10nm以下であって、導電率が50%IACS以上であり、液晶ポリマーを熱融着したときに180°ピール強度が5.0N/cm以上であることを特徴とする、積層板用銅合金箔。

【請求項2】 添加元素の成分を重量割合にて、Crが0.01～2.0%、およびZrが0.01～1.0%の各成分の内一種以上を含み、更にAg、Al、Be、Co、Fe、Mg、Ni、P、Pb、Si、Sn、TiおよびZnの各成分の内一種以上を総量で0.005～2.5重量%を含有し、残部を銅及び不可避不純物とし、極表層の酸化層、防錆皮膜の厚さがいずれも表面から10nm以下であって、導電率が50%IACS以上であり、液晶ポリマーを熱融着したときに180°ピール強度が5.0N/cm以上であることを特徴とする、積層板用銅合金箔。

【請求項3】 1時間の加熱を行ったときの引張強さが、加熱前の引張強さと軟化したときの引張強さの中間となる温度が350℃以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の積層板用銅合金箔。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明はプリント配線板用の積層板に用いる銅合金箔に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電子機器の電子回路にはプリント配線板が多く用いられる。プリント配線板は基材となる樹脂の種類によって、ガラスエポキシ基板および紙フェノール基板を構成材料とする硬質積層板（リジット基板）と、ポリイミド基板およびポリエ

ステル基板を構成材料とする可撓性積層板（フレキシブル基板）とに大別される。プリント配線板の導電材としては主として銅箔が使用されているが、銅箔はその製造方法の違いにより電解銅箔と圧延銅箔に分類される。電解銅箔は硫酸銅めっき浴からチタンやステンレスのドラム上に銅を電解析出して製造される。

圧延銅箔は圧延ロールにより塑性加工して製造されるので、圧延ロールの表面形態が箔の表面に転写し、平滑な表面が得られることが特徴である。なお、箔とは一般に $100\mu m$ 以下の厚さの薄板をいう。

【0003】プリント配線板は樹脂基板と銅箔とを接着剤を用いて積層し、その後に接着剤を加熱加圧により硬化して形成される。上記プリント配線板のうち、フレキシブル基板の樹脂基板は、従来ポリイミド樹脂フィルムおよびポリエステル樹脂フィルムが主に用いられている。また、フレキシブル基板の導電材に用いられる銅箔としては、可撓性が良好であることから、主に圧延銅箔が用いられている。

【0004】銅箔と樹脂との貼りあわせには、例えばエポキシ等の熱硬化性樹脂からなる接着剤が用いられ、張り合わせ後 $130\sim170^{\circ}\text{C}$ の温度で $1\sim2$ 時間の加熱加圧して接着剤を硬化させる。次に、銅箔をエッティングして種々の配線パターンを形成し、電子部品をハンダで接続して実装していく。プリント配線板用の材料にはこのような高温下に繰り返して晒されるため、耐熱性が要求される。近年は環境への配慮から鉛フリーハンダが用いられるようになったが、そのためハンダの融点が高くなり、プリント配線板には高い耐熱性が求められ、ポリエステルよりも耐熱性に優れたポリイミド樹脂が広く用いられている。

【0005】フレキシブル基板は可撓性を持つことを特徴とし、可動部の配線に用いられる他に、電子機器内で折り曲げた状態で収納することも可能であるために、省スペース配線材料としても用いられている。また、基板自体が薄いことから、半導体パッケージのインターポーラー用途あるいは液晶ディスプレイのICテープキャリアとしても用いられている。これらの用途では高密度実装の要求から電子回路の配線幅と配線間隔を小さくしたファインピッチ化が進んでいる。しかし、フレキシブル基板に広く使われているポリイミド樹脂は吸湿性があり、加熱加圧により銅箔をラミネートした後に、乾燥した状態で取り扱わない

と、大気中の水分を吸湿して変形する問題がある。このため、ポリイミド樹脂を用いたプリント配線板は、近年のファインピッチ化の要求に対して寸法安定性の課題が生じている。また、パソコンや移動体通信等で電気信号が高周波化しているが、これに対応するため比誘電率の小さい樹脂基板が求められている。

【0006】このようなプリント配線板に使われる樹脂基板への要求に対して、液晶ポリマーの採用が検討されている。液晶ポリマーはスーパーエンジニアリングプラスチックスのひとつであり、サーモトロピック型（熱溶融型）とリオトロピック型（溶液型）がある。プリント配線板の用途に使われるのはサーモトロピック型である。この型の液晶ポリマーは高強度、耐薬品性を有すると共に、吸湿性がポリイミドよりも小さく、寸法安定性に優れるといった特徴を有している。また、液晶ポリマーは比誘電率が約3.0であり、ポリイミドの約3.5よりも小さく、高周波用途の樹脂基板に適している。液晶ポリマーは芳香族ポリエステル系の熱可塑性樹脂であるが、耐熱性に優れており、ハンダ接続が可能である。一方で、液晶ポリマーは融点以上に加熱することによって軟化するので、導電材である銅箔と液晶ポリマーとを加熱加圧することによって、接着剤を用いることなく熱融着で貼り合わせることが可能である。

【0007】ところで、現在フレキシブルプリント配線板に広く用いられているポリイミド樹脂の熱膨張係数は $2.7 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ であり、銅の熱膨張係数 $1.6 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ と異なるため、加熱時にプリント配線板の反りが生じやすい。一方、液晶ポリマーの分子は細長い棒状であるが、長軸方向と短軸方向で熱膨張係数が異なるという特性を持つ。この特性から、液晶ポリマーの分子配向性を制御することによって、液晶ポリマーの熱膨張係数を調節することが可能である。液晶ポリマーの熱膨張係数を導電材である銅の熱膨張係数と一致させることで、加熱時に寸法変化の差を小さくすることができ、プリント配線板の反りが生じにくくなる。液晶ポリマーと銅箔とを接着剤で貼り合わせることも可能ではあるが、接着剤のような熱膨張係数の異なる材料を液晶ポリマーと銅箔との間に入れることは寸法安定性を損なうことになる。プリント配線板の寸法安定性を高く維持するには、液晶ポリマーと銅箔とを直接に貼り合わせることが好ましい。

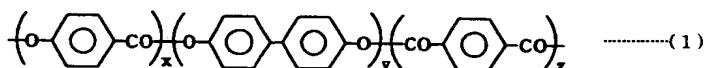
【0008】 導電材として用いられる銅箔の素材には、純銅や少量の添加元素を含む銅合金が用いられる。銅のファインピッチ化に伴って電子回路が狭く、薄くなっていることから、銅箔の特性に対して、直流抵抗損失が小さく導電率が高いことが求められている。銅は導電性に優れた材料であり、導電性が重視される上記の分野では純度99.9%以上の純銅が用いられるのが一般的である。

しかし、銅は純度を上げると耐熱性の低下が著しくなるため、ポリイミド等の樹脂基板に積層する際或いはハンダ接続する際の加熱によって変形、断線する問題が発生し、信頼性が低下する。このため、導電材に対して耐熱性が要求されるようになっている。

【0009】 このような状況の中で、液晶ポリマーを積層板の樹脂基板として、導電材である銅箔を接着剤を用いずに、熱融着で貼り合わせることが試みられている。ところが、液晶ポリマーのフィルムと圧延銅箔とを、加熱プレス機や加熱ローラーを用いて液晶ポリマーの融点以上の温度に保ちながら加圧して、熱融着で貼り合わせたところ、液晶ポリマーと純銅の圧延銅箔との接着性が悪く、剥離しやすいことが判明している。具体的には化学式(1)に示す液晶ポリマーと銅箔を345°Cにて熱融着させた場合、180°ピール強度(JIS C 5016に準拠)は4N/cm程度しかなく、このため液晶ポリマーをプリント配線板の樹脂基板として用いることは、導電材である銅箔の剥離が生じやすく、断線などの欠陥となる問題があり、実用化に至っていない。

【0010】

【化1】



【0011】

【発明が解決しようとする課題】

プリント配線板で必要な接着強度は電子機器の製造条件や使用環境によっても異なるが、一般に180°ピール強度が5.0N/cm以上であれば実用化が可能とされている。本発明では、接着強度の目標値を180°ピール強度が5.0N/cm以上とした。また、導電性の目標値は50%IACS以上、耐熱性

の目標値は液晶ポリマーとの熱融着、電子部品とのハンダ付けを考慮し1時間の加熱を行ったときの引張強さが、加熱前の引張強さと軟化したときの引張強さの中間となる温度が350℃以上であることとした。 液晶ポリマーと銅箔を貼り合わせた積層板用を実用化するためには、接着性を改善することが課題である。

本発明の目的は、液晶ポリマーとの接着性に優れた積層板用の銅箔を提供することである。

【0012】

【課題を改善するための手段】

本発明者らは、液晶ポリマーとの接着性を、導電性の優れる純銅をベースにして、少量の添加元素を加えた銅合金で改善されることを見いだした。 具体的には、液晶ポリマーとの接着性および導電性に対する各種の添加元素の影響について研究を重ねた結果、本発明は、

(1) 添加元素の成分を重量割合にて、Crが0.01～2.0%、およびZrが0.01～1.0%の各成分の内一種以上を含み、残部を銅及び不可避不純物とし、極表層の酸化層、防錆皮膜の厚さがいずれも表面から10nm以下であって、導電率が50%IACS以上であり、液晶ポリマーを熱融着したときに180°ピール強度が5.0N/cm以上であることを特徴とする、積層板用銅合金箔。

(2) 添加元素の成分を重量割合にて、Crが0.01～2.0%、およびZrが0.01～1.0%の各成分の内一種以上を含み、更にAg、Al、Be、Co、Fe、Mg、Ni、P、Nb、Si、Sn、TiおよびZnの各成分の内一種以上を総量で0.005～2.5重量%を含有し、残部を銅及び不可避不純物とし、極表層の酸化層、防錆皮膜の厚さがいずれも表面から10nm以下であって、導電率が50%IACS以上であり、液晶ポリマーを熱融着したときに180°ピール強度が5.0N/cm以上であることを特徴とする、積層板用銅合金箔。

(3) 1時間の加熱を行ったときの引張強さが、加熱前の引張強さと軟化したときの引張強さの中間となる温度が350℃以上であることを特徴とする(1)または(2)に記載の積層板用銅合金箔。

を提供するものである。

【0013】

【発明実施の形態】

本発明において合金組成等を上記に限定した理由を述べる。

(1) Cr、Zr : Cr、Zrは樹脂を製造する際に、重合を促進する触媒としての作用が働くことが知られている。このため、Cr、Zrを銅に添加して合金箔とし、更に酸化層、防錆皮膜の厚さを規制することにより、液晶ポリマーとの接着性を向上することが判明した。その理由は、Cr、Zrが活性な元素であり、金属と樹脂の結合を促進して、界面の結合が強化されたためと考えられる。これらの添加量が少なすぎると触媒として十分な作用をしないため、金属と樹脂の結合が十分に行われず、接着性の改善効果が小さい。プリント配線板として実用上に必要な180°ピール強度である5.0N/cm以上を付与するには、Cr、Zrの内少なくとも1種類以上の添加量が重量比で0.01%以上であることが必要である。Cr、Zrの添加量を増加すると接着性は良好となる。

【0014】一方で、CrおよびZrはその添加量が多くなると、鋳造時の偏析による粗大な晶出物が発生するようになる。粗大な晶出物が含まれる金属材料は熱間圧延中に割れが生じて熱間加工性が悪くなる。このためCrおよびZr添加量の上限は、重量比でそれぞれCrが2.0%、Zrが1.0%である。

従って、ポリマーを基材とするプリント配線板の積層板用銅合金箔として、合金成分の適正な添加量の範囲は、重量比でCrが0.01%~2.0%、Zrが0.01%~1.0%である。

【0015】(2) Ag、Al、Be、Co、Fe、Mg、Ni、P、Pb、Si、Sn、TiおよびZn : Ag、Al、Be、Co、Fe、Mg、Ni、P、Pb、Si、Sn、TiおよびZnはいずれも銅合金の耐熱性を高める効果を有しており、必要に応じて1種以上の添加がなされる。その含有量が総量で0.005重量%未満であると上記の作用に所望の効果が得られず、一方で総量で2.5重量%を越える場合には導電性、ハンダ付け性、加工性を著しく劣化させる。従って、Ag、Al、Be、Co、Fe、Mg、Ni、P、Pb、Si

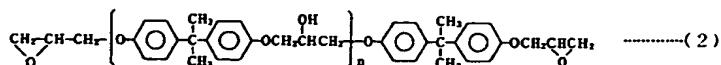
、Sn、TiおよびZnの含有量の範囲は総量で0.005~2.5重量%と定めた。

【0016】 ところで、プラスチック半導体パッケージに一般的に使われるエポキシ樹脂では、銅合金の表面に酸化膜（層）があっても高い接着性が得られる。 化学式（2）にエポキシ樹脂の分子式を示す。 例えば公開特許公報番号平10-93006号では表面に酸化膜を有するリードフレーム母材を重量割合にてCr 0.05%~0.4%、Zr 0.03%~0.25%、Zn 0.06%~2.0%を含有し残部が銅および不可避的不純物からなる銅合金製とすることでプラスチック半導体パッケージとの密着性を向上させることができることが記載されている。

これは、エポキシ樹脂と銅合金の接着が、主にエポキシ樹脂に含まれる水酸基と銅合金上に生成する酸化物の酸素原子との水素結合によるため、添加元素は母材と酸化膜の密着性を改善している。

【0017】

【化2】



【0018】

しかし、前述の化学式（1）に示すような分子式を有する液晶ポリマーでは材料表層の酸化層が厚くなると上記の触媒作用を阻害するため、樹脂との密着性の改善効果が得られないことが判明した。 また、箔製品の表面の酸化が進行するのを防ぐために通常ベンゾトリアゾールなどを塗布することにより防錆皮膜を表層に形成するが、この厚さが厚いと樹脂との加熱、貼り合わせの時に防錆皮膜が分解して皮膜自体が母材より剥離しやすくなるため、結果的に樹脂との密着性を低下させることになる。 本発明者らは、研究の結果、このような液晶ポリマーとの接着性の低下を防止するためには、材料表層に生成する酸化層を表面から10nm以下、かつ防錆皮膜を表面から10nm以下とすることにより更に改善されることが判った。

【0019】 なお、酸化層および防錆皮膜の表面からの厚さはオージェ電子分光分析により測定することにより定量化できる。 すなわち、オージェ電子分光

分析により、深さ方向に分析を行い、「酸化層の厚さ」は酸素の検出強度がバックグラウンドと同一になるまでの表面からの深さを、「防錆皮膜の厚さ」は防錆剤を構成する元素である窒素の検出強度がバックグラウンドと同一になるまでの表面からの深さをそれぞれ SiO_2 換算で測定することにより求められる。

【0020】 図1はオージェ電子分光分析の例であるが、表面から深さ方向へ酸素、窒素の検出強度は低くなり、バルクと同一のレベルになるときの深さ方向の位置(a)、(b)をそれぞれ酸化層、防錆皮膜の厚さとした。

【0021】 本発明の銅合金箔は製造方法に限定されるものではなく、例えば合金めっき法による電解銅箔あるいは合金を溶解铸造して圧延する圧延銅箔のような方法で製造できる。以下に例として圧延による方法を述べる。

【0022】 溶融した純銅に所定量の合金元素を添加して、鋳型内に铸造してインゴットとする。溶解铸造工程は、Cr、Zrといった活性な元素を添加するので、酸化物等の生成を抑制するため真空中あるいは不活性ガス雰囲気中で行うことが望ましい。インゴットは、熱間圧延である程度の厚さまで薄くした後、皮削りを行い、その後冷間圧延と焼純を繰返し行い、最後に冷間圧延を行って箔に仕上げる。圧延上がりの材料は圧延油が付着しているので、アセトンや石油系溶剤等で脱脂処理をする。

【0023】 酸化層の厚さを低減するためには焼純で生じた酸化層を除去することが必要である。例えば、酸洗で酸化層を除去するには硫酸+過酸化水素、硝酸+過酸化水素、または硫酸+過酸化水素+弗化物を用いることが好ましい。

また、防錆皮膜の厚さを低減するためには、例えば防錆剤の濃度を低減する方法があり、防錆剤にベンゾトリアソールを用いた場合には、その濃度を1000 ppm以下とすることが好ましい。

【0024】

【実施例】

以下に本発明の実施例を説明する。

銅合金の作製は、高周波真空誘導溶解炉を用いてAr雰囲気中にて高純度黒鉛製るつぼ内で純銅として無酸素銅を溶解したところへ、Cr、Zrから選ばれた添加元素を添加した後、鋳鉄製の鋳型内に铸造した。この方法で厚さ30mm

、幅50mm、長さ150mm、重さ約2kgの銅合金のインゴットを得た。このインゴットを900℃に加熱して、熱間圧延により厚さ8mmまで圧延して酸化スケールを除去した後、冷間圧延と熱処理とを繰り返して厚さ35μmの圧延上がりの銅合金箔を得た。Cr、またはZrを含む銅合金は時効硬化型の銅合金であるため、最終冷間圧延前に600～900℃に加熱後に水中で急冷する溶体化処理と、350～500℃の温度にて1～5時間加熱する時効処理を行い、Cr等を析出させて、強度、導電性高めた。

【0025】 上記の方法で得られた厚さ35μmの銅合金箔は圧延油が付着しているのでアセトン中に浸漬して油分を除去した。これを硫酸10重量%および過酸化水素1重量%を含む水溶液に浸漬して表面の酸化層および防錆皮膜を除去した。この銅合金箔と液晶ポリマーとを重ねて、温度345℃に保持した平面加熱プレス機を用いて熱融着した。ここで液晶ポリマーは前述の化学式(1)に示す分子式のものを使用した。

【0026】 このように得られた銅合金箔について、「熱間圧延性」、「酸化層と防錆皮膜の厚さ」、「導電性」、「耐熱性」および「接着強度」を以下の方法で評価した。

(1) 热間圧延性：热間圧延性は、热間圧延を施した材料を浸透探傷し、目視で外観を観察して、材料の割れの有無で評価した。

(2) 酸化層と防錆皮膜の厚さ：前述したように、オージェ電子分光分析の深さ方向分析をおこない、「酸化層の厚さ」は酸素の検出強度がバックグラウンドと同一になるまでの表面からの深さを、「防錆皮膜の厚さ」は防錆剤を構成する元素である窒素の検出強度がバックグラウンドと同一になるまでの表面からの深さをそれぞれSiO₂換算で測定した。

(3) 導電性：導電性は20℃における電気抵抗をダブルブリッジを用いた直流四端子法で求めた。測定は試験片を幅12.7mmに切断し、電気抵抗測定間長さ50mmで行った。

(4) 耐熱性：耐熱性は1時間の加熱を行ったときの室温で引張強さを測定し、加熱前の引張強さと軟化したときの引張強さの中間となるような加熱温度を軟化温度として評価した。

(5) 接着強度：接着強度は 180° ピール強度をJ I S C 5016に記載された方法に準拠して実施した。測定は引き剥がし導体幅を5.0mmとし、液晶ポリマーを引張試験機側に固定して、導体である銅合金箔を 180° 方向に曲げて引き剥がした。

【0027】 表1に銅合金箔の組成および表2に銅合金箔の特性評価結果を示す。表中に「-」で示した部分は測定を実施していないことを示す。ZnあるいはPbを含む銅合金箔は酸素分析中に揮発性分が多いため、酸素含有量を測定できなかった。熱間加工性は熱間圧延後に割れが発生しなかったものを○で、割れが発生したものを×で示す。割れが発生したものは以後の試験を実施していない。実施例のNo. 1～No. 15は本発明の銅合金箔の実施例である。表1に示すように、本発明の銅合金箔は導電率が50%IACS以上であり、液晶ポリマーを熱融着したときの 180° ピール強度が5.0N/cm以上であり、かつ優れた導電性と接着強度を有していることがわかる。また、いずれも熱間圧延時に割れが発生しなかった。そして、No. 13、No. 15は耐熱性を向上させるために添加したFe、Ni、Co、Sn等の添加量の合計が本発明（請求項2）の上限値2.5%に近いため、導電率が本発明中で低い値となっている。

【0028】

【表1】

| No. | (C%Re%) | | | | | | | | | | | Cu & Fe (ppm) | | | | | |
|-----|---------|-------|-------|------|------|------|-----|------|------|------|----|---------------|------|------|------|------|---|
| | Cr | Zr | Ag | Al | Be | Co | Fo | Mg | Ni | P | Pb | Si | Sn | Tl | Zn | O | |
| 1 | 0.17 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 6 | 8 | |
| 2 | 1.5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 4 | 8 | |
| 3 | 0.18 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 10 | 8 | |
| 4 | - | 0.47 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 4 | 8 | |
| 5 | 0.17 | 0.46 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 4 | 8 | |
| 本 | 6 | - | 0.44 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.25 | 8 | 8 |
| 7 | 0.45 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.13 | - | 8 |
| 施 | 8 | 0.38 | 0.17 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.11 | - | 8 |
| 例 | 9 | 0.32 | - | - | - | - | - | - | 0.72 | - | - | - | 0.71 | 0.50 | - | 3 | 8 |
| | 10 | 0.70 | 0.16 | - | - | - | - | - | 0.05 | - | - | - | - | - | 8 | 8 | 8 |
| | 11 | 0.60 | - | - | - | - | - | - | 0.10 | - | - | 0.08 | 0.11 | - | - | 8 | 8 |
| | 12 | 0.71 | - | 0.11 | - | - | - | - | 0.04 | 0.15 | - | - | - | - | - | 8 | 8 |
| | 13 | 0.18 | - | 0.01 | - | 0.60 | 1.1 | - | - | 0.01 | - | 0.15 | - | - | - | 8 | 8 |
| | 14 | 0.22 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.27 | 0.17 | 8 |
| | 15 | 0.18 | - | - | 0.22 | 0.61 | - | 1.12 | - | - | - | - | - | - | 7 | 8 | 8 |
| | 16 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 8 |
| | 17 | 0.007 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 8 |
| | 18 | - | 0.001 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 8 |
| | 19 | 2.1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 8 |
| | 20 | - | 1.3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 8 |
| | 21 | 0.28 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2.7 | - | 5 |
| | 22 | 0.38 | 0.17 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.11 | - | 8 |
| | 23 | 0.38 | 0.17 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.11 | - | 8 |

【0029】

【表2】

| No. | 熱間圧延性 | 表面処理 の有無 | 幅(μm) | 厚さ(μm) | 引張り変形の厚さ (mm) | 伸び率 (%IACS) | 軟化温度 (℃) | 180° ピーク強度 (N/cm) |
|-----|-------|-------------|-------|--------|------------------|----------------|-------------|----------------------|
| 1 | ○ | (f) | 1 | 1 | 8.5 | 3.00 | 5.9 | |
| 2 | ○ | (f) | 3 | 1 | 6.9 | 3.10 | 6.7 | |
| 3 | ○ | (f) | 1 | 1 | 9.0 | 3.00 | 6.0 | |
| 4 | ○ | (f) | 2 | — | 7.5 | 3.40 | 6.6 | |
| 5 | ○ | (f) | 2 | — | 8.3 | 3.40 | 6.7 | |
| 6 | ○ | (f) | 1 | — | 7.0 | 3.60 | 6.7 | |
| 7 | ○ | (f) | 1 | — | 8.4 | 3.60 | 6.7 | |
| 8 | ○ | (f) | 1 | 1 | 7.6 | 3.80 | 6.6 | |
| 9 | ○ | (f) | 8 | 1 | 5.5 | 4.20 | 6.0 | |
| 10 | ○ | (f) | 2 | 2 | 8.2 | 4.10 | 6.0 | |
| 11 | ○ | (f) | 2 | 2 | 8.0 | 4.00 | 6.1 | |
| 12 | ○ | (f) | 2 | 1 | 6.6 | 3.80 | 5.8 | |
| 13 | ○ | (f) | 2 | 1 | 5.2 | 3.60 | 5.4 | |
| 14 | ○ | (f) | 2 | 2 | 7.5 | 3.80 | 6.4 | |
| 15 | ○ | (f) | 1 | 2 | 5.5 | 4.00 | 6.0 | |
| 16 | ○ | (f) | 3 | 1 | 9.9 | 1.20 | 4.0 | |
| 17 | ○ | (f) | 1 | 1 | 9.3 | 1.80 | 4.8 | |
| 18 | ○ | (f) | 1 | 1 | 9.7 | 1.10 | 4.4 | |
| 19 | X | | | | — | — | — | |
| 20 | X | | | | — | — | — | |
| 21 | ○ | (f) | — | 2 | — | — | — | |
| 22 | ○ | 黒 | 1.8 | 4 | 7.5 | 3.80 | 3.2 | |
| 23 | ○ | (f) | 2 | — | 7.5 | 3.80 | 0.9 | |

【0030】一方、表1に示す比較例のNo. 16は本発明の合金成分を加えていない圧延銅箔である。無酸素銅をAr雰囲気中にて溶解铸造したインゴットを箔に加工して、液晶ポリマーと熱融着した。素材が純銅であるので導電性が大きいが、180° ピーク強度は4.0 N/cmと小さいので、プリント配線板としたときに剥離が生じるため実用に適さない。

【0031】比較例のNo. 17およびNo. 18は、それぞれCr、Zrから1種類だけを添加して実施例と同様の方法で箔に加工した。Cr、Zrの濃度が重量比で0.01%未満であったために接着性を改善する効果が十分でなく、180° ピーク強度が5.0 N/cm未満と小さい。

【0032】比較例のNo. 19はCrを添加したが、その濃度が重量比で2.0%を超えて添加したために、铸造時にCrの粗大な晶出物が生じてしまい、熱間圧延時に割れが発生し、熱間加工性が悪い。比較例のNo. 20はZrだけを添加したが、その濃度が重量比で1.0%を超えているために、同様に熱間

圧延時に割れが発生した。このため、No. 19およびNo. 20は以後の試験を実施できなかった。

【0033】 比較例のNo. 21はTiを添加したが、その濃度が重量比で2.5%を超えて添加したために、導電率が小さく、プリント配線板の導電材としては適さない。

【0034】 比較例のNo. 22は、実施例のNo. 8の銅合金箔を用いて、酸洗による酸化層及び防錆皮膜の除去工程を省略することにより、酸化層の厚さが異なるものを作製した。これらについてピール強度を評価したところ、180° ピール強度が3.2 N/cmと小さくなつた。

【0035】 比較例のNo. 23は、実施例のNo. 8の銅合金を用いて、最終の脱脂にて、防錆材としてのベンゾトリニアゾールを2.0% (20000 ppm) 含有したアセトンにて脱脂したものであるが、防錆皮膜の厚さが厚く、180° ピール強度が0.9 N/cmと小さかった。

【0036】

【発明の効果】

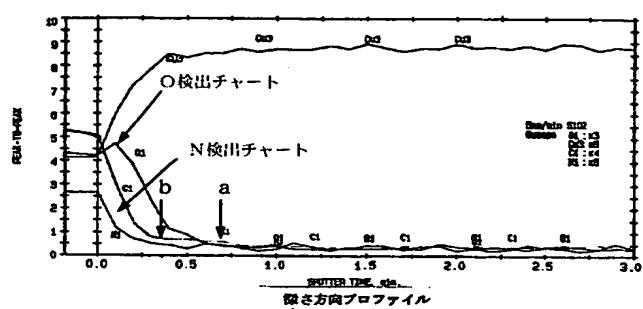
本発明の液晶ポリマーを基材とするプリント配線板の積層板用に用いる銅合金箔は、基材樹脂と優れた接着性を有し、かつ高い導電性と耐熱性を有する。これによって、微細配線を必要とする電子回路の導電材としての用途に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 オージェ電子分光分析結果の例

【書類名】図面

【図1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 液晶ポリマーを樹脂基板とするプリント配線板において、液晶ポリマーとの接着性に優れた積層板用の銅合金箔を提供すること。

【解決手段】 添加元素の成分を重量割合にて、Crが0.01～2.0%、およびZrが0.01～1.0%の各成分の内一種以上を含み、残部を銅及び不可避不純物とし、極表層の酸化層、防錆皮膜の厚さを規制することにより、導電率が50%IACS以上であり、液晶ポリマーとの180°ピール強度が5.0N/cm以上である、積層板用の銅合金箔を提供する。

出願人履歴情報

識別番号 [397027134]

1. 変更年月日 1997年 5月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

氏 名 日鉄金属株式会社